

**MICROETCHING AGENT FOR COPPER OR COPPER ALLOY AND  
SURFACE TREATING METHOD USING THE SAME**

Patent Number: JP2000282265  
Publication date: 2000-10-10  
Inventor(s): ONO HIDEICHIRO;; NAKAMURA SACHIKO  
Applicant(s): MEC KK  
Requested Patent: ☐ JP2000282265  
Application Number: JP19990092924 19990331  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C23F1/18; H05K3/38  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To facilitate a process control, moreover to roughen the surface of copper or a copper alloy and to improve the adhesive strength with a prepreg or the like by composing the etching agent of an aq. soln. contg. a main agent composed of an inorganic acid and an oxidizer for copper and an assistant composed of at least one kind of azoles and at least one kind of etching inhibitor.

**SOLUTION:** Preferably, the inorganic acid is composed of hydrochloric acid, sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid, chloric acid, sulfamic acid, boric acid or boric-hydrofluoric acid, the oxidizer for copper is composed of hydrogen peroxide, ferric chloride, cupric chloride or a peroxo compd., the azoles are composed of diazole, triazole, tetrazole or their derivatives, the etching inhibitor is composed of phosphorous acid, hypophosphorous acid, pyrophosphoric acid or their salts, an organic compd. having a phosphonic group, pyridine, a pyridine derivative, an aromatic compd. having an amino group, a saturated ring compd. having a nitrogen atom or a compd. having a sulfur atom.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-282265

(P2000-282265A)

(43) 公開日 平成12年10月10日 (2000. 10. 10)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト (参考)

C 2 3 F 1/18

C 2 3 F 1/18

4 K 0 5 7

H 0 5 K 3/38

H 0 5 K 3/38

B 5 E 3 4 3

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平11-92924

(22) 出願日

平成11年3月31日 (1999. 3. 31)

(71) 出願人 000114488

メック株式会社

兵庫県尼崎市東初島町1番地

(72) 発明者 小野 秀一郎

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内

(72) 発明者 中村 幸子

兵庫県尼崎市東初島町1番地 メック株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外3名)

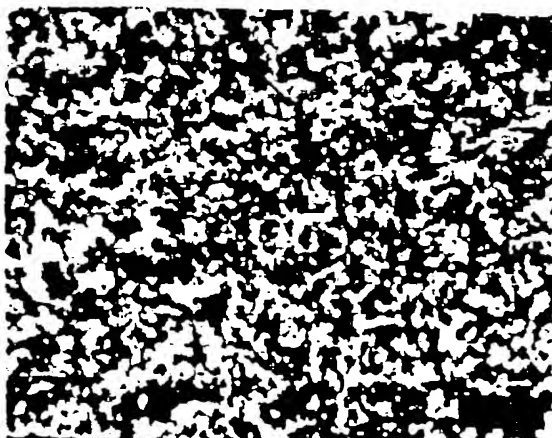
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 銅または銅合金のマイクロエッチング剤およびそれを用いる表面処理法

(57) 【要約】

【課題】 工程管理の容易な無機酸および銅の酸化剤を主剤とするマイクロエッチング剤であって、新規な助剤を配合することにより、銅または銅合金の表面を粗化し、プリプレグ等との接着性を向上させる。

【解決手段】 無機酸および銅の酸化剤からなる主剤と、少なくとも一種のアゾール類および少なくとも一種のエッチング抑制剤からなる助剤とを含む水溶液からなることを特徴とする銅または銅合金のマイクロエッチング剤を用いてエッチングを行う。



【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記のごとき工程管理の容易な無機酸および銅の酸化剤を主剤とするマイクロエッチング剤であって、新規な助剤を配合することにより、銅または銅合金の表面を粗化し、プリブレグ等との接着性を向上させることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、無機酸および銅の酸化剤からなる主剤と、少なくとも一種のアゾール類および少なくとも一種のエッチング抑制剤からなる助剤とを含む水溶液からなる銅または銅合金のマイクロエッチング剤、ならびに前記マイクロエッチング剤により銅または銅合金の表面をエッチングし、その表面を粗化することを特徴とする表面処理法に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明に用いられる無機酸としては、例えば塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、塩素酸、スルファミン酸、ホウ酸、ホウフッ酸等があげられる。これらのうちでは硫酸や硝酸が液の取り扱いおよび廃液処理が容易である等の点から好ましく、さらに硫酸がエッチング時に毒性のガスを出さないという点から特に好ましい。

【0011】前記無機酸の濃度は、無機酸の種類、エッチングスピードやエッチング液の銅溶解許容量に応じて調整されるが、通常50～400g/リットルの範囲である。例えば硫酸の場合、通常50～300g/リットルが好ましく、さらに100～250g/リットルが好ましい。硫酸の濃度が50g/リットル未満ではエッチングスピードが遅くなり、300g/リットルをこえると液中に硫酸銅の結晶が析出しやすくなる。

【0012】本発明に用いられる銅の酸化剤としては、例えば過酸化水素、塩化第二鉄、塩化第二銅、ペルオキソ化合物等があげられる。前記ペルオキソ化合物としては、例えばペルオキソ(一)硫酸、ペルオキソクロム酸、ペルオキソ硝酸、ペルオキソホウ酸、ペルオキソ(一)リン酸、これらのカリウム塩やナトリウム塩等があげられる。前記酸化剤のうちでは、過酸化水素やペルオキソ化合物を用いると、表面に樹脂との接着性が良好な孔食状の凹凸が形成される点から好ましく、さらに過酸化水素がコストおよび廃液処理が容易であるという点から特に好ましい。

【0013】前記酸化剤の濃度は、酸化剤の種類、エッチングスピードや表面粗化能力に応じて調整されるが、通常40～300g/リットルの範囲である。例えば過酸化水素の場合、通常40～200g/リットルが好ましく、さらに50～90g/リットルが好ましい。過酸化水素の濃度が40g/リットル未満ではエッチングスピードが遅く、銅表面を十分に粗化できず、一方200g/リットルをこえても添加量の増加に見合うエッチングスピードの上昇が得られなくなる。

【0014】本発明のマイクロエッチング剤には、前記無機酸および過酸化水素からなる主剤に加え、表面粗化を促進し、かつ褐色の仕上がり色を得るために、助剤としてアゾール類と銅のエッチング抑制剤とが配合される。

【0015】前記アゾール類としては、例えばピラゾール、イミダゾール等のジアゾール、トリアゾール、テトラゾール、それらの誘導体等があげられる。前記誘導体としては、例えばベンズイミダゾール、5-アミノトリアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、1-メチルテトラゾール、5-メチルテトラゾール、5-アミノテトラゾール、1-フェニルテトラゾール、5-フェニルテトラゾール等があげられる。これらは2種以上を併用してもよい。前記アゾール類のうちでは、5-アミノテトラゾール、5-メチルテトラゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール等を用いると、表面が樹脂との接着性が良好な孔食状に粗化されるので特に好ましい。

【0016】前記アゾール類の濃度は、アゾール類の種類、粗化形状やエッチング液の銅溶解許容量に応じて調整されるが、通常は0.1～20g/リットルの範囲である。例えばトリアゾール誘導体の場合、通常1～20g/リットルが好ましく、さらに2～10g/リットルが好ましい。トリアゾール誘導体の濃度が1g/リットル未満ではエッチングスピードが遅くて十分に粗化することができず、20g/リットルをこえるとトリアゾール誘導体自体が液中に溶解しにくくなり、またコスト高となる。

【0017】前記エッチング抑制剤としては、銅のエッチングを抑制する効果のあるものであれば特に限定なく使用することができるが、具体例としては、例えば亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸もしくはそれらのナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等の塩があげられ、または1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジスルホン酸、2-スルホノブタン-1,2,4-トリカルボン酸等のホスホン基を有する有機化合物があげられ、またはビリジンやビリジン誘導体等があげられ、またはフェニレンジアミン等のアミノ基を有する芳香族化合物があげられ、またはビペラジン等の窒素原子を含む飽和環状化合物があげられ、またはチオグリコール、チオグリコール酸もしくはそのナトリウム塩、アンモニウム塩や、チオ酢酸等のチオールや、チオ尿素等のチオケトンや、チオ硫酸ナトリウム等の硫黄原子を有する化合物等があげられる。これらは2種以上を併用してもよい。前記エッチング抑制剤のうちでは、次亜リン酸塩、ホスホン基を有する有機化合物、チオ尿素、チオグリコール酸塩等を用いると、表面が孔食状に粗化されるので特に好ましい。

【0018】前記エッチング抑制剤の濃度は、その種類や目的の粗化形状に応じて調整されるが、通常1～50

g/リットルが好ましく、さらに3~20g/リットルが好ましい。エッチング抑制剤の濃度が1g/リットル未満では銅表面を十分に粗化できず、一方50g/リットルをこえてもエッチングスピードが遅くて十分に粗化できなくなる。

【0019】さらに本発明のマイクロエッチング剤には、過酸化水素安定剤、消泡剤、界面活性剤などの種々の添加剤を、必要に応じて添加しても良い。

【0020】本発明のマイクロエッチング剤は、前記の各成分を水に溶解させることにより容易に調製することができる。前記水としては、イオン交換水が好ましい。

【0021】前記マイクロエッチング剤の使用方法としては、例えば銅または銅合金にマイクロエッチング剤をスプレーする方法、マイクロエッチング剤中に銅または銅合金を浸漬する方法などがあげられる。このときのマイクロエッチング剤の温度は通常20~40℃であり、エッチング時間は通常10秒~2分である。

【0022】例えば多層プリント配線板の製造において内層基板とプリプレグとを積層プレスする際は、銅表面を0.5~3μm(エッチング量)エッチングし、図1(ステージ角45度の角度で撮影した3500倍の電子顕微鏡写真)に示されるような凹凸形状に粗化するのが好ましい。この場合の手順の一例を説明する。まず内層基板の銅を脱脂し水洗したのち、本発明のマイクロエッチング剤をスプレーして0.5~3μm(エッチング量)エッチングし、銅表面を粗化する。ついで水洗し乾燥する。えられた内層基板をプリプレグと積層プレスすると、銅表面の凹凸によるアンカー効果でプリプレグと物理的に強固に接合される。これにより、例えばリフローはんだ付け時にプリント配線板に熱ストレスがかかっても、銅とプリプレグとの界面で剥離が生じない。

【0023】本発明のマイクロエッチング剤によって処理される前記内層基板の銅表面は、予め他の方法によって粗化された表面であってもよい。この表面が図2(ステージ角45度の角度で撮影した3500倍の電子顕微鏡写真)に示されるような一つ一つの凹凸が本発明のマイクロエッチング剤による凹凸に比べて大きい粗化表面の場合、本発明のマイクロエッチング剤で0.1~1μm(エッチング量)エッチングし、プリプレグと積層プレスすると、JIS C 6481(プリント配線板用銅張積層板試験方法)に規定されたはんだ耐熱性(溶融はんだに浸漬しても剥離が生じない)と引きはがし強さ(プリプレグから銅箔を引きはがす際に必要な力)の両方に特に優れたプリント配線板を得ることができる。なお、図2に示される表面の色調は肌色であるが、これを本発明のマイクロエッチング剤で0.1~1μm(エッチング量)エッチングすることにより、その凹凸形状をほとんど損なうことなく、凹凸の表面を小さく粗化することができ、表面の色調は薄い茶色になる。この色調は、エッチング量によって変化する。

【0024】本発明のマイクロエッチング剤は種々の用途に使用することができる。例えば、前記プリプレグの他、ソルダーレジスト、ドライフィルムレジスト、電着レジスト、接着剤等の樹脂との接着性を向上させることができる。特にビルドアッププリント配線板の層間絶縁樹脂との接着性を向上させるためにも有効である。さらにリードフレームの表面処理にも有用であり、封止樹脂との接着性を向上させることができる。

【0025】前記樹脂としては、例えばフェノール樹脂、エポキシ樹脂、耐熱エポキシ樹脂、ポリイミド、ビスマレイミド・トリアジン樹脂、ポリフェニレンエーテルなどがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】また、本発明のマイクロエッチング剤によって粗化された銅または銅合金の表面は、はんだ付け性にも優れているため、プリント配線板のはんだコートの前処理としても有用である。

【0027】さらに、本発明のマイクロエッチング剤は、エッチング量によって処理後の銅または銅合金の光沢や色調を調節することができる。たとえば光沢を少なくすると、感光性樹脂の下地とした場合に解像度が向上する効果が得られ、またプリント配線板回路の自動光学検査機(AOI)の誤動作が少なくなるという効果が得られ、またプリント配線板をレーザによって穿孔する場合は銅表面でのレーザ光の反射を少なくするという効果が得られる。

【0028】次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。

#### 実施例1

(はんだ耐熱性)両面に厚さ18μm銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅張積層板(FR-4グレード)に、表1に示す組成のマイクロエッチング剤を30℃で1分間スプレーし、銅表面をエッチングした。得られたこの表面を電子顕微鏡によって観察したところ、細かい凹凸が形成されていた。表面の色調はこげ茶色であった。図1にステージ角45度で撮影した3500倍の電子顕微鏡写真を示す。また、エッチング量は3μmであった。

【0029】得られた銅張積層板の両面にガラス布エポキシ樹脂含浸プリプレグ(FR-4グレード)を積層プレスした後、周辺部を切り取り、テストピースを作製した。次に得られたテストピースにプレッシャークッカーにて121℃、100%RH、2気圧、8時間の負荷を与えた後、JIS C 6481に準じて溶融はんだ浴中に1分間浸漬し、はんだ耐熱性を評価した。結果を表1に示す。

【0030】(引きはがし強さ)厚さ70μmの電解銅箔のS面に、表1に示す組成のマイクロエッチング剤を30℃で1分間スプレーし、銅表面をエッチングした。エッチング量は3μmであった。得られた銅箔の処理面

に、前記プリプレグを積層プレスした後、JISC 6481に準じて幅1cmの銅箔を残して残りの銅箔を除去し、引きはがし強さを測定した。結果を表1に示す。

#### 【0031】実施例2

表1に示されるようにマイクロエッチング剤の組成を変えたほかは、実施例1と同様にしてエッチングした。エッチング量は $3\mu\text{m}$ であった。この表面を電子顕微鏡によって観察したところ、細かい凹凸が形成されていたが、実施例1でえられた表面に比べ、少し浅い凹凸であった。表面の色調は褐色であった。実施例1と同様にして評価したはんだ耐熱性と引きはがし強さの結果を表1に示す。

#### 【0032】実施例3

表1に示されるようにマイクロエッチング剤の組成を変えたほかは、実施例1と同様にしてエッチングした。エッチング量は $3\mu\text{m}$ であった。この表面を電子顕微鏡によって観察したところ、細かい凹凸が形成されていたが、実施例1で得られた表面に比べ、一つ一つの凹凸が小さく、数が多かった。表面の色調は濃いこげ茶色であった。実施例1と同様にして評価したはんだ耐熱性と引きはがし強さの結果を表1に示す。

#### 【0033】実施例4

表1に示されるようにマイクロエッチング剤の組成を変えたほかは、実施例1と同様にしてエッチングした。エッチング量は $3\mu\text{m}$ であった。この表面を電子顕微鏡によって観察したところ、細かい凹凸が形成されていたが、実施例1で得られた表面に比べ、一つ一つの凹凸が大きく、数が少なかった。表面の色調は薄いこげ茶色であった。実施例1と同様にして評価したはんだ耐熱性と引きはがし強さの結果を表1に示す。

#### 【0034】実施例5

表1に示されるようにマイクロエッチング剤の組成を変えたほかは、実施例1と同様にしてエッチングした。エッチング量は $3\mu\text{m}$ であった。この表面を電子顕微鏡によって観察したところ、細かい凹凸が形成されていたが、実施例1で得られた表面に比べ、凸部の高さが低く数が少なかった。表面の色調は薄いこげ茶色であった。実施例1と同様にして評価したはんだ耐熱性と引きはがし強さの結果を表1に示す。

#### 【0035】実施例6

表1に示されるようにマイクロエッチング剤の組成を変えたほかは、実施例1と同様にしてエッチングした。エッチング量は $3\mu\text{m}$ であった。この表面を電子顕微鏡によって観察したところ、細かい凹凸が形成されていたが、実施例1で得られた表面に比べ、一つ一つの凹凸が小さく数が多かった。表面の色調は濃いこげ茶色であった。実施例1と同様にして評価したはんだ耐熱性と引きはがし強さの結果を表1に示す。

#### 【0036】実施例7

表1に示されるようにマイクロエッチング剤の組成を変

えたほかは、実施例1と同様にしてエッチングした。エッチング量は $3\mu\text{m}$ であった。この表面を電子顕微鏡によって観察したところ、実施例1とほぼ同様の細かい凹凸が形成されていた。表面の色調も実施例1と同様のこげ茶色であった。実施例1と同様にして評価したはんだ耐熱性と引きはがし強さの結果を表1に示す。

#### 【0037】実施例8

表1に示されるようにマイクロエッチング剤の組成を変えたほかは、実施例1と同様にしてエッチングした。エッチング量は $3\mu\text{m}$ であった。この表面を電子顕微鏡によって観察したところ、実施例1より一つ一つの凹凸が大きい表面形状が形成されていた。表面の色調は実施例1より薄いこげ茶色であった。実施例1と同様にして評価したはんだ耐熱性と引きはがし強さの結果を表1に示す。

#### 【0038】実施例9

表1に示されるようにマイクロエッチング剤の組成を変えたほかは、実施例1と同様にしてエッチングした。エッチング量は $3\mu\text{m}$ であった。この表面を電子顕微鏡によって観察したところ、実施例1とほぼ同様の細かい凹凸が形成されていた。表面の色調も実施例1と同様のこげ茶色であった。実施例1と同様にして評価したはんだ耐熱性と引きはがし強さの結果を表1に示す。

#### 【0039】実施例10

両面に厚さ $18\mu\text{m}$ 銅箔を張り合わせたガラス布エポキシ樹脂含浸銅箔積層板(FR-4グレード)に、メック(株)製のマイクロエッチング剤CZ-8100を $35^{\circ}\text{C}$ で1分間スプレーし、銅表面を $2.5\mu\text{m}$ エッチングした。得られた表面を電子顕微鏡によって観察したところ、本発明のマイクロエッチング剤による粗化面よりも一つ一つの凹凸が大きく、色調は赤褐色であった。図2にステージ角 $45^{\circ}$ で撮影した $3500$ 倍の電子顕微鏡写真を示す。

【0040】得られた表面に、表1に示されるマイクロエッチング剤を $30^{\circ}\text{C}$ で10秒間スプレーし、銅表面をエッチングした。エッチング量は $0.5\mu\text{m}$ であった。この表面を電子顕微鏡によって観察したところ、図3(ステージ角 $45^{\circ}$ で撮影した $3500$ 倍の電子顕微鏡写真)に示されるように凹凸の形状がほぼ維持されていたが、色調がこげ茶色に変わった。実施例1と同様にして評価したはんだ耐熱性と引きはがし強さの結果を表1に示す。

#### 【0041】比較例1

実施例1の組成からトリルトリアゾールを除いたエッチング液を作製し、はんだ耐熱性と引きはがし強さの評価を行った。結果を表1に示す。

#### 【0042】比較例2

実施例1の組成から亜リン酸を除いたエッチング液を作製し、はんだ耐熱性と引きはがし強さの評価を行った。結果を表1に示す。

【0043】

【表1】

表 1

	組 成 (g/リットル)	引きはがし強さ	はんだ耐熱性	表面の色調
実施例 1	硫酸 160 過酸化水素 100 トリルトリアゾール 2 亜リン酸 10 イオン交換水 残部	1.4 kg/cm	膨れなし	こげ茶
実施例 2	硫酸 80 過酸化水素 100 トリルトリアゾール 2 亜リン酸 15 イオン交換水 残部	1.2 kg/cm	膨れなし	褐色
実施例 3	硫酸 100 ベンゾトリアゾール 200 トリルトリアゾール 2 亜リン酸 12 イオン交換水 残部	1.1 kg/cm	膨れなし	濃いこげ茶
実施例 4	硫酸 160 過酸化水素 100 ベンゾトリアゾール 2 亜リン酸 12 イオン交換水 残部	1.5 kg/cm	膨れなし	薄こげ茶
実施例 5	硫酸 160 過酸化水素 100 5-メチルテトラゾール 2 亜リン酸 8 イオン交換水 残部	1.4 kg/cm	膨れなし	薄こげ茶
実施例 6	硫酸 160 過酸化水素 100 5-アミノテトラゾール 2 亜リン酸 10 イオン交換水 残部	1.2 kg/cm	膨れなし	濃いこげ茶
実施例 7	硫酸 160 過酸化水素 100 トリルトリアゾール 2 チオ尿素 8 イオン交換水 残部	1.3 kg/cm	膨れなし	こげ茶
実施例 8	硫酸 160 過酸化水素 100 トリルトリアゾール 2 次亜リン酸ナトリウム 14 イオン交換水 残部	1.5 kg/cm	膨れなし	薄こげ茶

【0044】

【表2】

表 1 (つづき)

	組 成 (g/リットル)	引きはがし強さ	はんだ耐熱性	表面の色調
実施例 9	硫酸 160 過酸化水素 100 トリルトリアゾール 2 亜リン酸 7 イオン交換水 残部	1.2 kg/cm	膨れなし	こげ茶
実施例 10	硫酸 160 過酸化水素 100 トリルトリアゾール 2 亜リン酸 10 イオン交換水 残部	1.7 kg/cm	膨れなし	赤褐色 ↓ こげ茶
比較例 1	硫酸 160 過酸化水素 100 亜リン酸 10 イオン交換水 残部	0.3 kg/cm	膨れ発生	光沢色
比較例 2	硫酸 160 過酸化水素 100 トリルトリアゾール 2 イオン交換水 残部	0.4 kg/cm	膨れ発生	肌 色

【0045】表1に示される結果から、本発明のマイクロエッチング剤で処理した銅表面は、プリプレグと接合させた場合、1.1 kg/cm以上の引きはがし強さがあり、溶融はんだに浸漬しても剥離が生じないことがわかる。

【0046】

【発明の効果】本発明のマイクロエッチング剤およびそれを用いる表面処理法は、銅や銅合金の表面を粗化することができ、プリプレグ等の樹脂との接着性を向上させることができる。また、本発明のマイクロエッチング剤は、プリント配線板の製造工程で広く用いられている硫酸と過酸化水素とをベースとしたものであり、工程管理

が容易である。

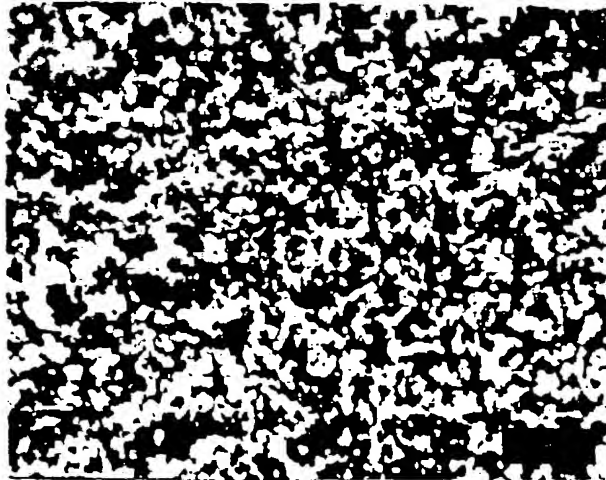
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1において、本発明のマイクロエッチング剤で処理した銅表面をステージ角45度で撮影した電子顕微鏡写真(3500倍)を示す図である。

【図2】実施例10において、他のマイクロエッチング剤で処理した銅表面をステージ角45度で撮影した電子顕微鏡写真(3500倍)を示す図である。

【図3】実施例10において、更に本発明のマイクロエッチング剤で処理した銅表面をステージ角45度で撮影した電子顕微鏡写真(3500倍)を示す図である。

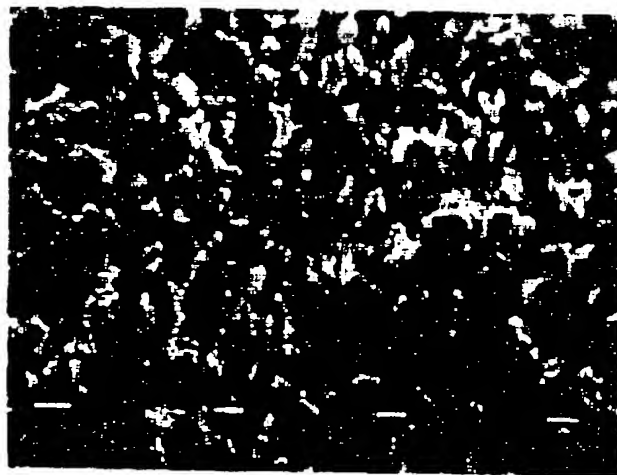
【図1】



【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4K057 WA05 WB04 WB17 WE01 WE02  
WE03 WE04 WE08 WE25 WE30  
WN01 WN02  
5E343 AA15 AA17 BB24 BB54 BB55  
BB67 CC33 CC34 CC35 CC38  
CC45 CC46 CC50 EE52 GG02  
GG11



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機酸および銅の酸化剤からなる主剤と、少なくとも一種のアゾール類および少なくとも一種のエッチング抑制剤からなる助剤とを含む水溶液からなることを特徴とする銅または銅合金のマイクロエッチング剤。

【請求項2】 無機酸が、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、塩素酸、スルファミン酸、ホウ酸またはホウフッ酸であることを特徴とする請求項1記載のマイクロエッチング剤。

【請求項3】 銅の酸化剤が、過酸化水素、塩化第二鉄、塩化第二銅またはペルオキシ化合物であることを特徴とする請求項1または2に記載のマイクロエッチング剤。

【請求項4】 アゾール類が、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾールまたはそれらの誘導体であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載のマイクロエッチング剤。

【請求項5】 エッチング抑制剤が、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸もしくはそれらの塩、ホスホン基を有する有機化合物、ビリジン、ビリジン誘導体、アミノ基を有する芳香族化合物、窒素原子を有する飽和環状化合物または硫黄原子を有する化合物であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか一項に記載のマイクロエッチング剤。

【請求項6】 無機酸および銅の酸化剤からなる主剤と、少なくとも一種のアゾール類および少なくとも一種のエッチング抑制剤からなる助剤とを含む水溶液からなるマイクロエッチング剤により銅または銅合金の表面をエッチングし、その表面を粗化することを特徴とする表面処理法。

【請求項7】 無機酸が、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、塩素酸、スルファミン酸またはホウ酸であることを特徴とする請求項6記載の表面処理法。

【請求項8】 銅の酸化剤が、過酸化水素、塩化第二鉄、塩化第二銅またはペルオキシ化合物であることを特徴とする請求項6または7に記載の表面処理法。

【請求項9】 アゾール類が、ジアゾール、トリアゾール、テトラゾールまたはそれらの誘導体であることを特徴とする請求項6乃至8のいずれか一項に記載の表面処理法。

【請求項10】 エッチング抑制剤が、亜リン酸、次亜リン酸、ピロリン酸もしくはそれらの塩、ホスホン基を有する有機化合物、ビリジン、ビリジン誘導体、アミノ基を有する芳香族化合物、窒素原子を有する飽和環状化合物または硫黄原子を有する化合物であることを特徴とする請求項6乃至9の何れか一項に記載の表面処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板の製造等に有用な銅または銅合金のマイクロエッチング剤、およびそれを用いる表面処理法に関する。なお、本明細書にいうマイクロエッチングとは、銅または銅合金の表面のみをエッチングすることであり、エッチング量（銅張積層板のエッチング前後の重量変化と銅の表面積、密度から算出したエッチング深さ、以下同様）は通常4 $\mu$ mよりも少ない。

【0002】

【従来の技術】プリント配線板の製造工程においては、銅の回路パターン上にプリプレグ、エッチングレジスト、ソルダーレジスト等の樹脂が、積層または塗布される。例えば多層プリント配線板の製造工程においては、表面に銅の回路パターンを有する内層基板が、プリプレグを挟んで他の内層基板や銅箔と積層プレスされる。このとき、内層基板の銅表面とプリプレグとの接着性を向上させるために、銅表面を粗化することが行なわれている。

【0003】例えば、黒化処理と呼ばれる銅表面に微細な針状の酸化第一銅または酸化第二銅を形成する処理が行なわれている。また、一般のマイクロエッチング剤で銅表面をマイクロエッチングした後カップリング剤を塗布する処理や、無電解銅めっきによって銅表面に金属銅の突起を形成する処理などが行なわれている。

【0004】しかしながら、銅表面に酸化第一銅または酸化第二銅を形成する処理は、その後のめっき工程において形成された酸化銅が酸性液と接触した場合、溶解して変色しピンクリングと呼ばれる欠陥を生じる。これを回避するために、酸性液と接触させる前に酸化銅を還元剤によって還元する方法も広く用いられているが、工程数が増え望ましくない。

【0005】また銅表面をマイクロエッチングした後カップリング剤を塗布する処理は工程数が多く、かつカップリング剤自体が不安定であるため使用が難しいという問題がある。さらに無電解銅めっきによる方法は、工程が複雑であるだけでなく、配線パターンが高密度の場合には配線がショートするおそれがある。

【0006】そこで、工程管理の容易なマイクロエッチングによって銅または銅合金の表面を粗化することが検討されている。

【0007】例えば特許第2781954号明細書には、アゾールの第二銅錯体、有機酸およびハロゲンイオンを含有する水溶液により、銅表面を粗化することが記載されている。また、特許第2740768号明細書には、無機酸、過酸化水素、トリアゾール等の腐食防止剤および界面活性剤を含有する水溶液により、銅表面を粗化することが記載されている。また、特開平10-96088号公報には、無機酸、過酸化水素、アゾールおよびハロゲン化合物を含有する水溶液により銅表面を粗化することが記載されている。